

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080136

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C07D257/00
// C08G 73/02

(21)Application number : 09-246670

(71)Applicant : KOEI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1997

(72)Inventor : TAKADA TOSHIKAZU
FURUSHO YOSHIO
SHOJI JUNKO

(54) AMINE TYPE (2)CATENANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject compound capable of being produced from an industrially available compound as a raw material, excellent in motility, having a reactive functional group and useful as a raw material for a high molecular elastomer, a metal ion scavenger, a nuclear for a star polymer or the like.

SOLUTION: This subject compound is an amine type [2]catenane of formula I (R and R' are each H or an alkyl), e.g. the compound of the formula I in which both R and R'' are each H. The compound of the formula I is produced, for example, by reacting an isophthaloyl dichloride of formula II with a p-xylylenediamine of formula III to provide a compound of formula IV, and reducing the compound of the formula IV.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80136

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int. Cl.⁵

C 0 7 D 257/00

// C 0 8 G 73/02

識別記号

F 1

C 0 7 D 257/00

C 0 8 G 73/02

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-246670

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年3月12日
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第72春季年会
1997年講演予稿集▲ I I ▼」に発表

(71) 出願人 000167646

広栄化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目6番17号

(72) 発明者 高田 十志和

大阪府堺市南丸保區2番地27号

(72) 発明者 占江 義雄

大阪府堺市中百舌鳥町6丁目83番 ニュー

コート小林2D

(72) 発明者 荏司 純子

大阪府茨木市北春日丘2丁目4番17号

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 アミン型「2」カテナン及びその製造法

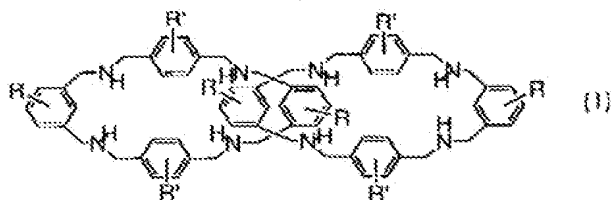
(57) 【要約】

【課題】 運動性に優れた新規な「2」カテナン及びそ
の製造法の提供。

*【解決手段】 式(1)：

【化1】

*



(式中、RおよびR'は、同一または異なって、水素原子又はアルキル基を表す。)で示されるアミン型「2」

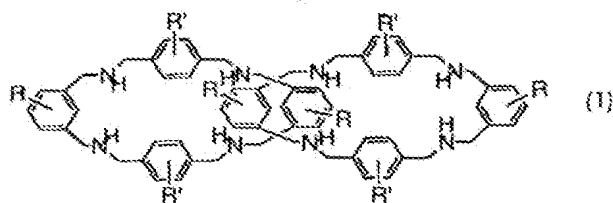
カテナンを、アミド型「2」カテナンの還元によって生成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)：

*【化1】

*

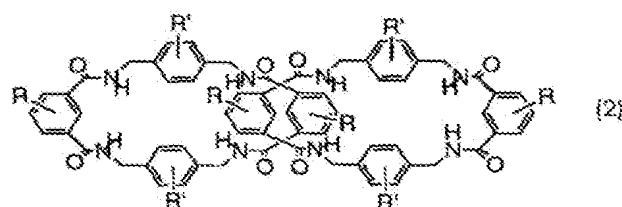


(式中、RおよびR'は、同一または互いに異なって、10個アルキル基が炭素数1〜4のアルキル基である請求項1記載の水素原子又はアルキル基を表す。)で示されるアミン型 2つのアミン型【2】カテナン。

【請求項2】 式(1)中、RおよびR'で表されるア

【請求項3】 式(2)：

【化2】

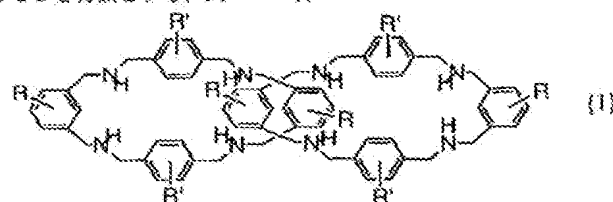


(式中、RおよびR'は、同一または互いに異なって、水素原子又はアルキル基を表す。)で示されるアミド型【2】カテナンを還元することを特徴とする、式

★(1)：

【化3】

★



(式中、RおよびR'は上記と同義である。)で示されるアミン型【2】カテナンの製造法。

【請求項4】 上記還元が、BH₃、B₂H₆、またはB₂H₇で表されるボラン、およびこれらボランとテトラヒドロフラン(THF)またはジメチルスルフィドまたはアミン類との錯体、並びに水系化ホウ素アルカリ金属塩から成る群より選ばれる還元剤を用いて行われる請求項3記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な【2】カテナンに関し、より詳しくは工業的に安価に製造でき、しかも運動性に優れた新規な【2】カテナンに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカテナンは、第1図に示すように、複数の環状化合物が非共有結合によって鎖状に連なった構造(インターロッキング構造)を有する化合物を総称する。ポリカテナンは、それぞれの環が直接共有結合で結ばれていないため、共有結合のみで構成された化合物と

比べて高い自由度を有しており優れた運動性を有する。

【0003】このようなインターロッキング構造を繰り返す単位とするポリカテナンは、例えば、極めて低温の環境下でも優れた弾性を有することから、高分子エラストマー等の機能材料として有用であると考えられる。ところが、これまでの技術では環ユニット数が2〜8のものが合成されるに留まり〔Chem. Rev., 95, 2725(1995)〕。図1のように無数の環ユニットが鎖状につながったものは現在のところ合成できない。

【0004】上記問題の解決策として、比較的容易に製造できる環ユニット数2の【2】カテナンに着目し、この【2】カテナンに反応性官能基を2つ導入し、この2つの反応性官能基を有する【2】カテナンを単量体として用いて重合したポリマーが提案されている。例えば、この各環ユニットにアミノ基が1つずつ導入された、2官能性の【2】カテナンを使用し、これをアジピン酸ジクロリドと縮合反応したポリマーが提案されている(特開平9-48848号公報及び特開平9-48849号公報)。この反応に基づいて、無数の環ユニットが

鎖状につながったポリカテナンを合成せずとも、一部分が鎖状につながった第2図に示す新しい構造の高分子を合成することができる。この新しい構造の高分子は高分子鎖が高い運動性を有することから、高分子はエラストマーとしての用途が考えられている。

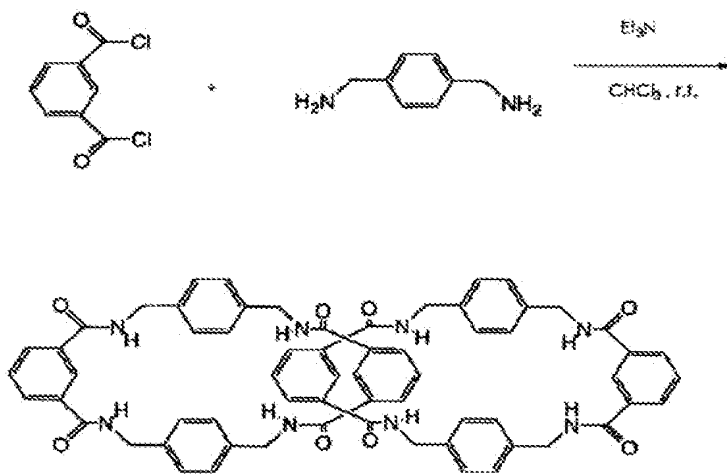
【0005】上記2つの特許公報に開示されている

〔2〕カテナンをモノマーとするポリマーに使用する

〔2〕カテナンは、10-アザヘキサエチレングリコールを2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,10-ジアザフェナントリンと反応することによって得られるものであって、これ以外の〔2〕カテナンは示されていない。しかしながら、この反応で使用する原料化合物の2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,10-ジアザフェナントリンは、工業的に入手が困難であるため、得られる2官能性〔2〕カテナン及びそれから得られる2官能性〔2〕カテナンのポリマーの製造コストがいずれも極めて高くなる。

【0006】上記2つの特許公報に用いられている *

スキーム1

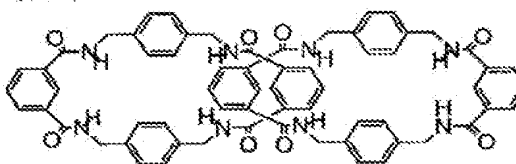


【0008】上記において示されるアミド型〔2〕カテナンは、これまで知られている中で最も安価に製造することができる。しかしながら、このようなアミド型〔2〕カテナンは、分子中のアミド基の水素による水素結合により、環の運動性が低い。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、工業的に容

*〔2〕カテナン以外にも、これまで種々の〔2〕カテナンが報告されている。例えば、レイ (Leigh) ら [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 1209(1995)] は、



で示されるアミド型〔2〕カテナンを提案している。この化合物は、イソフタル酸ジクロリドとp-キシリレンジアミン（いずれも工業的に安価でかつ入手容易である。）とを反応させることによって、比較的高収率で得ることができる。この反応スキーム1を以下に示す。

【0007】

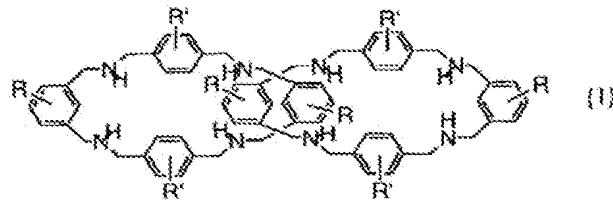
【化5】

易に入手できる化合物を出発原料とした〔2〕カテナンであって、運動性に優れ且つ反応性官能基を有する〔2〕カテナン、およびその製造法の提供を課題とする。

【0010】

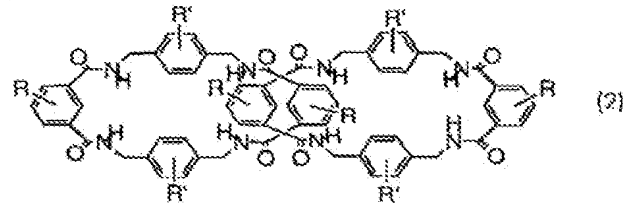
【課題を解決するための手段】本発明は、式(1)：

【化6】



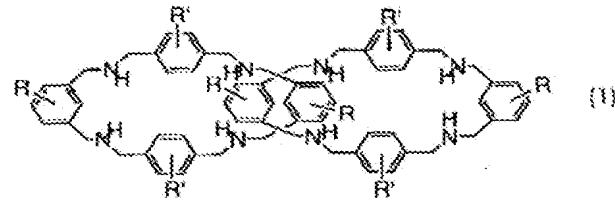
(式中、RおよびR'は、同一または互いに異なって、
水素原子又はアルキル基を表す。)で示されるアミン型
〔2〕カテナンを提供する。

*10



(式中、RおよびR'は、同一または互いに異なって、
水素原子又はアルキル基を表す。)で示されるアミド型
〔2〕カテナンを還元することを特徴とする、式

*20



(式中、RおよびR'は上記と同義である。)で示され
るアミン型〔2〕カテナンの製造法も提供する。

【0013】式(1)で表される本発明のアミン型
〔2〕カテナンは、式(2)の化合物中のアミド基を還
元してアミノ基とすることで、水素結合の形成が抑制さ
れ、その結果、環の自由度が大きくなって、分子の運動
性が大幅に改善される。従って、式(1)で表される本
発明のアミン型〔2〕カテナンを上記と同様に単量体と
して用いれば、高分子エラストマーとして有用な高い運
動性を有するポリマーを製造できる。また、本発明のア
ミン型〔2〕カテナンは、クラウンエーテルのような金
属イオン捕獲剤や、近年注目されている星形分子の核と
しても使用できる。

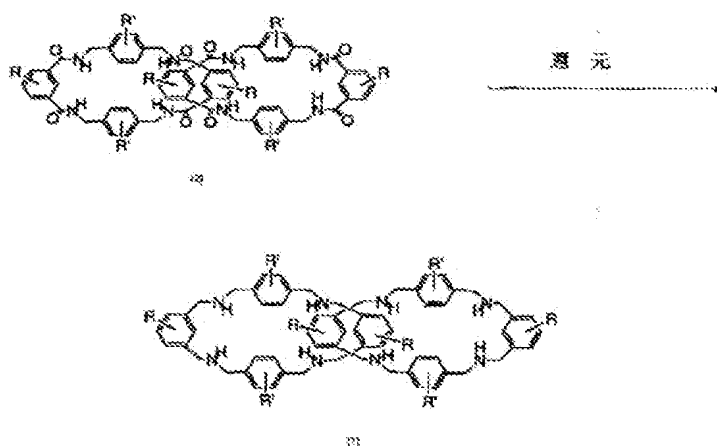
【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
上記式(1)で示される本発明のアミン型〔2〕カテナ
ンにおいて、式中RおよびR'は、水素またはアルキル
基、好ましくは、炭素数1~4のアルキル基であり、具
体的には、水素、あるいはメチル基、エチル基、プロピ
ル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、イソ
ブチル基またはtert-ブチル基から成る群より選ばれる
基である。

【0015】上記アミン型〔2〕カテナンの製造法は、
下記の反応スキームIIに示すように、式(2)で示され
るアミド型〔2〕カテナンを還元することを特徴とす
る。

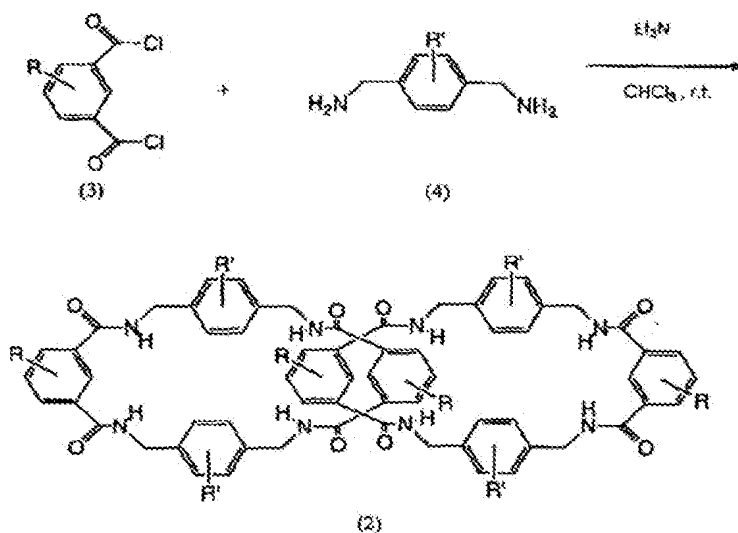
40 【化9】

スキームII



【0016】上記反応において、原料化合物である式
 (2)のアミド型〔2〕カテナンは、前述の(1)おらの
 方法に従って製造したもの、即ち、スキームIIIに
 式(3)で示されるイソフタル酸ジクロリド類を、式*
 * (4)で示されるp-キシリレンジアミン類と反応させ
 ることによって製造したものを使用してよい。
 【0017】
 【化10】

スキームIII



【0018】反応スキームIIにおいて使用できる還元剤
 としては、 BH_3 、 B_2H_6 または B_2H_8 等のボラン、お
 よびこれらボランとテトラヒドロフラン（THF）、ジ
 メチルスルフィドまたはアミン類等から成る錯体、並び
 に水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の
 水素化ホウ素アルカリ金属塩等のホウ素系還元剤が挙げ

られる。上記反応において、還元剤としてホウ素系還元
 剤を用いると、還元時に、環の開裂等の副反応を抑制し
 て、一般式(1)のアミン型〔2〕カテナンを高収率で
 製造できることから、最も好ましい。

【0019】本発明の製造法において、上記還元は通
 常、溶媒中で行われる。溶媒としては非プロトン性溶媒

を使用する。好ましい溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン等の環式エーテル、またはジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル等の脂肪族エーテル等のエーテル類が挙げられる。

【0020】本発明のアミン型〔2〕カテナンの製造法は、例えば、反応器に、式（2）で表されるアミド型〔2〕カテナン、還元剤及び溶媒を仕込み、加熱、攪拌下で反応すればよい。

【0021】上記反応のための還元剤の使用量は、式（2）のアミド型〔2〕カテナンにおいて、8個のアミド基を全てアミノ基に還元するのに必要な量以上であればよく、通常、理論量以上の量の還元剤を使用する。例えば、還元剤として BH_3 を使用する場合、 BH_3 を、式（2）のアミド型〔2〕カテナン1モルに対して、通常20モル以上、好ましくは50～500モル使用する。

【0022】反応温度は、特に制限されないが、50℃以上、好ましくは80℃～溶媒の還流温度である。反応液を1日分析することによって、アミド型〔2〕カテナンのカルボニル領域の吸収スペクトルの変化が認められなくなることにより、還元を終了を確認できる。

【0023】反応終了後、反応液からのアミン型〔2〕カテナンの回収は、例えば、以下の方法で達成できる。先ず得られた反応液に、冷却しながら水を加えて未反応の還元剤を分解する。次いで濃縮、乾固し、得られた残渣に塩酸等の鉱酸の水溶液を加えて酸性とした後、当該酸性溶液に、冷却下で水酸化ナトリウム等のアルカリを加えてアルカリ性に調整すると、結晶が析出する。アルカリ調整後の混合物、またはアルカリ調整後に濃縮乾固して得られた残渣に、ベンゼンやトルエン等の芳香族炭化水素あるいはジクロロメタンなどの有機溶媒を加えて粗生成物を溶解し、有機層を濃縮し、さらに常圧の方法で溶媒を蒸発させて乾固すると、目的とするアミン型〔2〕カテナンが、高収率で、白色結晶として得られる。

【0024】上記で得られた生成物を、カラムクロマトグラフィーを用いて分離・精製することによって、より高純度のアミン型〔2〕カテナンを得ることができる。

【0025】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

イソブチル酸ジクロリドと

-キシリレンジアミンとからLeighらの方法に従って製造した、アミド型〔2〕カテナン（上記式（2）中、RおよびR'がいずれも水素原子であるもの：160mg、0.15ミリモル）と1.0モル/リットルの BH_3 -THF溶液（67mL、 BH_3 ：67ミリモル）の混合物を、アルゴン下で還流温度に2.4時間保持して還元反応を行った。還元反応により不均一だった反応液が次第に透明になった。得られた反応液を冷却し、0℃に保持しながら水をゆっくり添加して、過剰の BH_3

を分解した。次いで、反応液を濃縮および乾固し、得られた残渣に1.0モル/リットルの塩酸30mLを加えた後、還流温度に2時間保持して、ポラリン-アミン錯体の加水分解を行った。IRスペクトルで錯体のB-H領域の吸収がなくなった後、得られた混合物に固体の水酸化ナトリウムを加えてpH>13とすると、結晶が析出した。その後、濃縮および乾固し、得られた残渣にジクロロメタンを加えて、粗生成物をジクロロメタンに溶解した。得られジクロロメタン溶液を分取用リサイクルHPLC（展開溶媒：0.05vol%のトリエチルアミンを含むクロロホルム）で精製し、潮解性をもつ白色固体としてアミン型〔2〕カテナン（上記式（1）中、RおよびR'が水素原子であるもの）48mg（0.05ミリモル）を得た（収率34%）。

【0026】上記で生成したアミン型〔2〕カテナンの ^1H -NMRスペクトル及びFAB-Massスペクトルの両者を図3に、並びに ^{13}C -NMRスペクトルを図4にそれぞれ示す。また、このアミン型〔2〕カテナンのIR、FAB-Mass、並びに ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRの分析結果を以下に示す。

IR (KBr) : 3422cm^{-1} (第2級アミン、N-H伸縮振動)

FAB-Mass (グリセリン) m/z : 953 [(M+H) $^+$]、477 [(M/2+H) $^+$]

^1H -NMR (CDCl_3 , 270MHz, 295K) δ (ppm) : 7.25~6.67(m, 32H, 芳香環), 3.50(sharp s, 16H, ベンジルCH), 3.34(s, 16H, ベンジルCH₂), 3.56(br s, 8H, N-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125MHz, 295K) δ (ppm) : 139.9, 138.8, 128.7, 128.2, 128.1, 126.9, 54.0, 53.4.

【0027】式（2）中、RおよびR'がいずれも水素原子であるアミド型〔2〕カテナンについて、種々の温度（278～238 K）における ^1H -NMR（270MHz）を測定し、その融合温度：T_c（Coalescence Temperature）を求めた。その結果を図5に示す。さらに、上記で得られたアミン型〔2〕カテナンについて、2つの温度：295Kと213Kにおける ^1H -NMRを測定し、その結果を図6に示す。

【0028】図5において、アミド型〔2〕カテナンは、270MHzでの ^1H -NMRによる測定では273KにT_cを有し、かつこの温度でH（e）に係るピークが消失することが示されている。このことからアミド基の水素結合により分子運動が抑制されていることが確認できた。また、300MHzでの ^1H -NMRによる測定では、T_cは283Kであった。

【0029】一方、図6に示す結果からは、上記のような融合が認められず、また295Kと213Kにおけるケミカルシフトの変化が小さいことから、アミン型〔2〕カテナンは、両温度における分子の運動性に大きな変化はなく、213Kの低温においても運動性が極めて良好であるこ

とが分かる。

【0030】実施例2

式(1)中、R=tert-ブチル基であるアミン型〔2〕カテナンの製造

実施例1においてイソフタル酸ジクロリドに代えてtert-ブチルイソフタル酸ジクロリドを用いてLeighらの方法に従って製造されたアミド型〔2〕カテナン(式

(2)中、R=tert-ブチル基であり、R'=水素原子であるもの)104mg、0.081ミリモル)、および1.0モル/リットルのBH₃-THF水溶液(10ml、BH₃:10ミリモル)を使用した以外は、実施例1と同様にして、還元反応を行った。また、ボラン-アミン錯体の加水分解において、メタノール8mlおよび6.0モル/リットルの塩酸2.4mlの混合溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして後処理を行い、式(1)中、R=tert-ブチル基であり、R'=水素原子であるアミン型〔2〕カテナン58mg(0.05ミリモル)を得た(収率62%)。上記から得られたアミン型〔2〕カテナンの¹H-NMRスペクトルを図7に、¹³C-NMRスペクトルを図8にそれぞれ示す。また、このアミン型〔2〕カテナンのIR、FAB-Mass、並びに¹H-NMRおよび¹³C-NMRの分析結果を以下に示す。

【0031】IR(KBr): 3450cm⁻¹(第2級アミン、N-H伸縮振動)

FAB-Mass(m-ニトロベンジルアルコール) m/z: 1178 [(M+H)⁺], 589 [(M/2+H)⁺]

¹H-NMR(CDCl₃, 270MHz, 295K) δ(ppm): 7.27(br s, 4H, m-キシレン-H), 7.22(br s, 8H, p-キシレン-H), 7.09(br s, 4H, m-キシレン-H), 7.04(br s, 4H, m-キシレン-H), 6.76(br s, 8H, p-キシレン-H), 3.81(sharp s, 8H, ベンジルCH₂), 3.67(sharp s, 8H, ベンジルCH₂), 3.29(sharp s, 8H, ベンジルCH₂), 3.25(sharp s, 8H, ベンジルCH₂), 2.0~1.5(br s, 8H, NH), 1.35(s, 36H, t-ブチル)。

¹³C-NMR(CDCl₃, 125MHz, 295K) δ(ppm): 150.9, 139.9, 139.6, 139.1, 138.5, 128.6, 128.5, 125.3, 1*

*23.9, 123.7, 54.2, 54.0, 53.9, 53.7, 34.6, 31.5

【0032】

【発明の効果】工業的に入手可能な化合物を出発原料として使用して製造できるため、製造コストが大幅に低減できる。さらに、本発明の製造法によって生成された〔2〕カテナンは、運動性に優れ且つ反応性官能基を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ポリカテナンの鎖状インターロッキング構造を模式的に示す。

【図2】 〔2〕カテナンをモノマーとして合成されたポリマーの分子を模式的に示す。

【図3】 実施例1で合成されたアミン型〔2〕カテナン(式(1)中、RおよびR'がいずれも水素原子であるもの)の¹H-NMR(CDCl₃, 270MHz, 295K)スペクトルおよびFAB-Massスペクトルをそれぞれ示す。

【図4】 実施例1で合成されたアミン型〔2〕カテナンの(式(1)中、RおよびR'がいずれも水素原子であるもの)の¹³C-NMR(CDCl₃, 125MHz, 295K)スペクトルを示す。

【図5】 式(2)で表されるアミド型〔2〕カテナン(式中、RおよびR'がいずれも水素原子であるもの)の種々の温度における¹H-NMRスペクトル[DMF₂O/CDCl₃(容積比1/1)、270MHz]を示す。

【図6】 実施例1で合成されたアミン型〔2〕カテナンの2つの温度: 295Kと213Kにおける¹H-NMR[CDCl₃, 270MHz]スペクトルの比較を示す。

【図7】 実施例2で合成されたアミン型〔2〕カテナン(式(1)中、Rがtert-ブチル基であり、R'が水素原子であるもの)の¹H-NMR(CDCl₃, 270MHz, 295K)スペクトルを示す。

【図8】 実施例2で合成されたアミン型〔2〕カテナン(式(1)中、Rがtert-ブチル基であり、R'が水素原子であるもの)の¹³C-NMR(CDCl₃, 125MHz, 295K)スペクトルを示す。

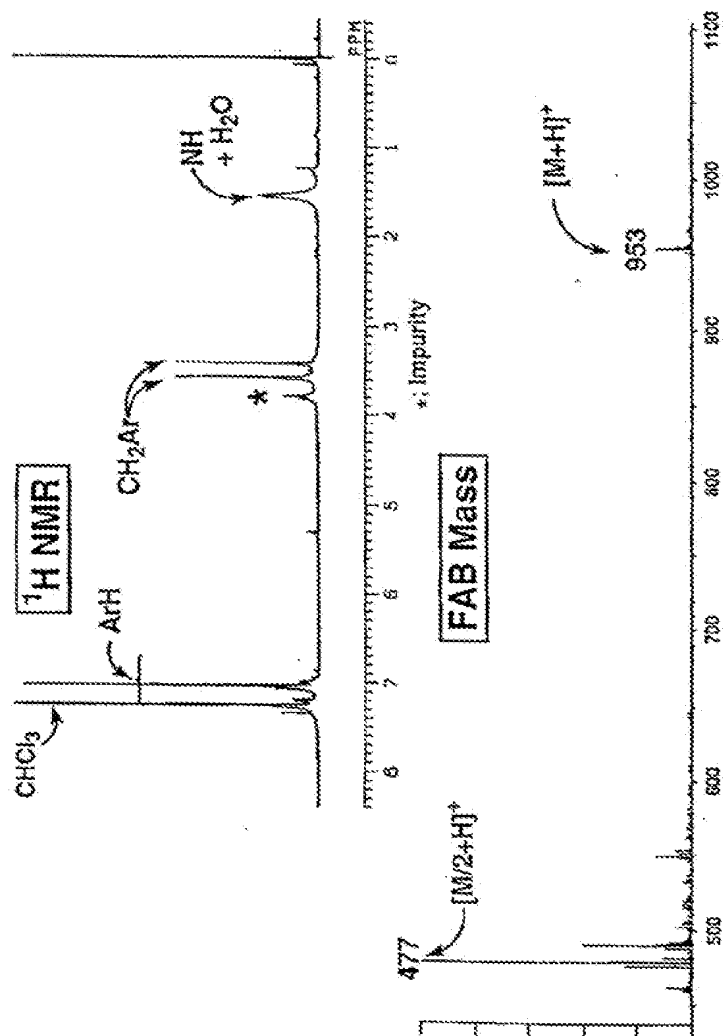
【図1】



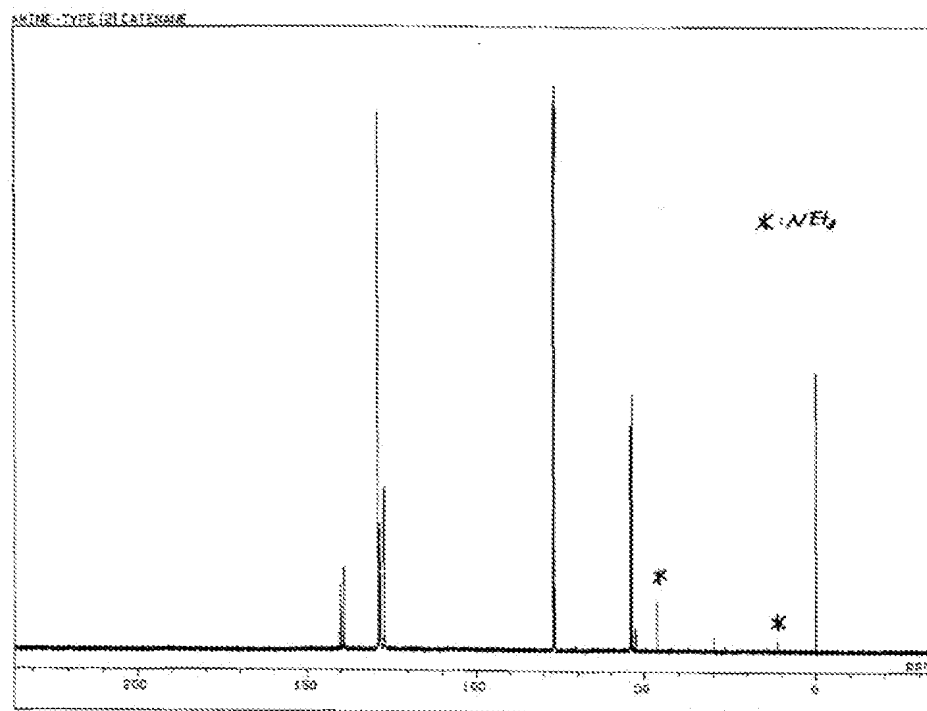
【図2】



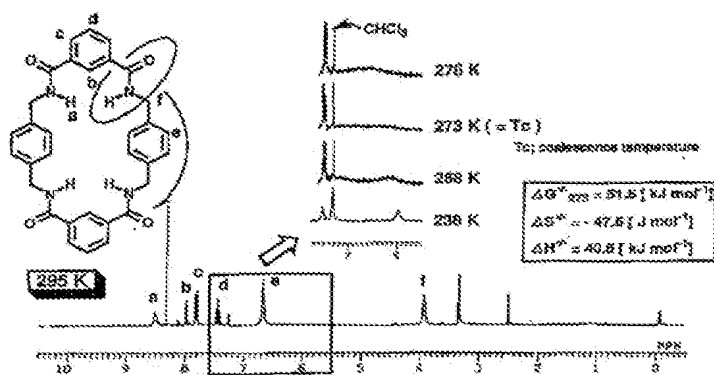
【図3】



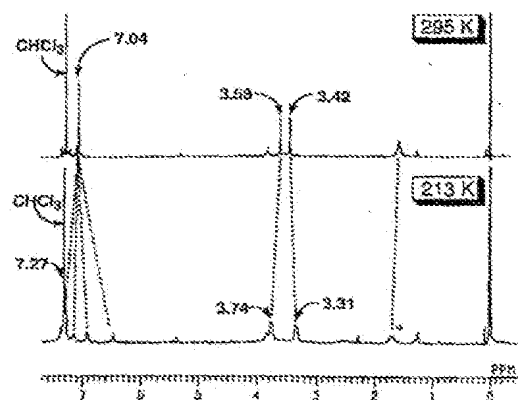
【図4】



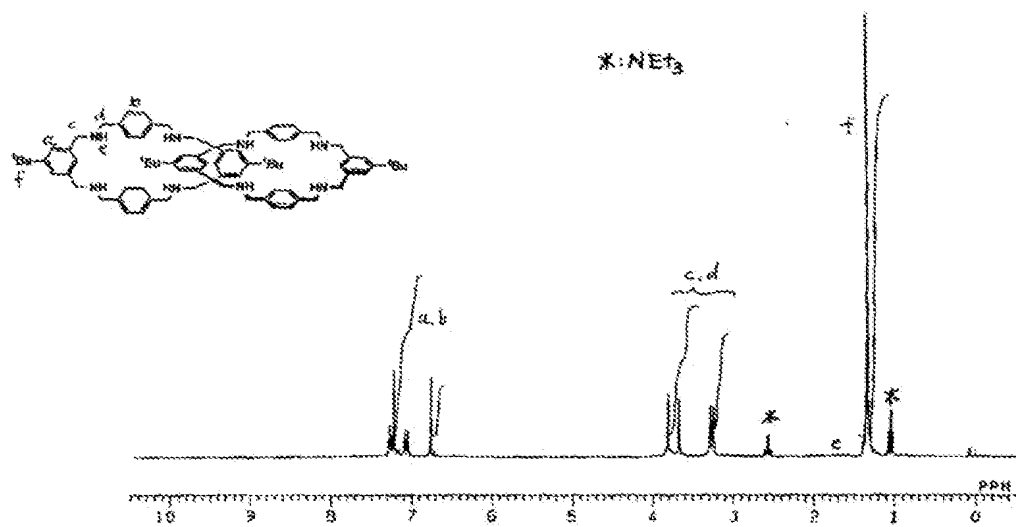
【図5】



【図6】



【図7】



特開平11-80136